

BONDING OF POLYPHENYLENE SULFIDE RESIN TO TETRAFLUOROETHYLENE-ETHYLENE COPOLYMER RESIN

Patent Number: JP2155943
Publication date: 1990-06-15
Inventor(s): ONISHI SHUNJI; others: 02
Applicant(s): SHUNJI ONISHI; others: 01
Requested Patent: ☐ JP2155943
Application Number: JP19880309429 19881207
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L27/12; B32B27/08; C08L81/02; C09J5/06; C09J127/20; C09J181/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To form a resin compsn. capable of bonding a polyphenylene sulfide resin molding to a tetrafluoroethylene-ethylene copolymer resin by compounding a polyphenylene sulfide, a tetrafluoroethylene-ethylene copolymer and an ultrafine particle.

CONSTITUTION: A resin compsn. obtd. by compounding a polyphenylene sulfide (PPS), a tetrafluoroethylene-ethylene copolymer (ETFE) and an ultrafine particle is used as an adhesive for bonding a PPS molding to an ETFE molding. Namely, bonding parts of said moldings and the adhesive are melted at a temp. above the m.p. of PPS and ETFE but below 400 deg.C and in a molten state, both members are joined together by using the adhesive and cooled down while keeping the bonded state.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

平2-155943

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成2年(1990)6月15日

C 08 L	27/12	L G E	7445-4 J
B 32 B	27/08		6701-4 F
C 08 L	81/02	L R G	8830-4 J
C 09 J	5/06	J C V	6944-4 J
	127/20	J C Q	7445-4 J
	181/02	J G J	8830-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

④発明の名称 ポリフェニレンサルファイド樹脂と四フッ化エチレン-エチレン共
重合樹脂との接着

②特 願 昭63-309429

②出 願 昭63(1988)12月7日

⑦発 明 者	大 西	俊 次	茨城県つくば市二の宮3丁目15番地の14
⑦発 明 者	市 川	嘉 紀	神奈川県藤沢市鶴沼藤が谷2丁目11番6号
⑦発 明 者	竹 内	淳 二	神奈川県鎌倉市浄明寺413番地7
⑦出 願 人	大 西	俊 次	茨城県つくば市二の宮3丁目15番地の14
⑦出 願 人	東燃石油化学株式会社		東京都中央区築地4丁目1番1号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリフェニレンサルファイド樹脂と四フッ化エ
チレン-エチレン共重合樹脂との接着

特許請求の範囲

2. 特許の請求範囲

(1) ポリフェニレンサルファイドと四フッ化
エチレン-エチレン共重合体と超微粒子の3成分
を混合して得られる樹脂組成物

(2) ポリフェニレンサルファイドと四フッ化
エチレン-エチレン共重合体と超微粒子の3成分
を混合して得られる樹脂組成物を接着剤として使
用し、ポリフェニレンサルファイド樹脂成形物と
四フッ化エチレン-エチレン共重合樹脂成形物を
被着材とし、被着材の接合予定部分及び接着剤を
ポリフェニレンサルファイド、及び四フッ化エチ
レン-エチレン共重合体の融点以上、400℃以下

の温度で融解し、融解状態で接着剤を用い被着材
を接合し、接合した状態を保って冷却するポリフ
ェニレンサルファイド樹脂成形物と四フッ化エチ
レン-エチレン共重合樹脂成形物の接着方法。

(3) ポリフェニレンサルファイドと四フッ化
エチレン-エチレン共重合体と超微粒子を混合し
た樹脂組成物を接着剤としてポリフェニレンサル
ファイド樹脂と四フッ化エチレン-エチレン共重
合樹脂とを結合した積層構造物。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

この発明はポリフェニレンサルファイド（以下PPSと略称）樹脂及び四フッ化エチレン-エチレン共重合体（以下ETFEと略称する）樹脂との接着を可能にする接着性樹脂組成物及びそれを用いた積層物に関する。

(ロ) 従来の技術

ETFEは耐熱性、耐薬品性、柔軟性、耐候性、電気特性、耐候性、耐汚染性、耐摩擦性等において優れた性質を持ち、またPPSは高融点をもつ耐熱性、耐薬品性、高弾性の樹脂として知られており、両者を接合して、より高機能材料を得る事も期待されているが、両者を結合できる接着剤は殆ど知られていない。

(ハ) 発明が解決しようとする問題

PPS成形物とETFE成形物との接着を可能にする接着剤と接着方法を得る。

このようなETFEとしては我が国では、旭化成（株）「アフロンCOP」、ダイキン工業（株）「ネオフロンETFE」、外国製品としてHochst（西ドイツ連邦）「Hostafion ET」、Du pont Chem.（アメリカ）「Tefzel」等が市販品として知られている。

本発明におけるPPSは下記のような分子構造を有するポリマーである。



$-C_6H_4-$ はベンゼン環である。

上記の分子構造を有するPPSとして射出成形、押し出し成形用グレード等のものが使用出来る。

このようなPPSとしてはトーブレン（株）「トーブレンPPS」、旭硝子（株）「ポリフェニレンサルファイド」、信越化学（株）「信越PPS」、保土谷化学（株）「サスティール」などがあり、外国製品としては Philips Che.Co.（アメリカ）「RYTON」等が市販品として知られている。

本発明における超微粒子はETFE、PPSと

(ニ) 問題点を解決するための手段

上記目的に対し鋭意研究の結果、ETFEとPPSを特定の配合比で混合し、更に無機固体微粒子を配合したものが本発明の目的を達成することを見出だし、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、ETFEとPPSを混合して得られる樹脂組成物、及びこれらの組成物に更に無機固体微粒子を混合して得られる樹脂をもちいる接着方法と、これら組成物により接着されたETFE樹脂とPPS樹脂とからなる積層物を要旨とする。

以下、本発明の接着性樹脂組成物の各成分について説明する。

本発明におけるETFEは下記のような分子構造を有するポリマーであり、四フッ化エチレンとエチレンをモノマーとする交互共重合体で、その共重合比は、ほぼ1である。



上記の分子構造を有するETFEとして射出成形、押し出し成形用グレード等のものが使用でき

の融解、混合において化学的、形態的に安定していることが必要である。

超微粒子と称する理由は粒子の粒径が10μm以下であることが必要なためで、より好ましくは1~0.01μmのものである。この性質を有する材料としては電磁気製品用各種酸化鉄、酸化クロム、真空蒸着による金属粉体、研磨材または製造原料である酸化アルミニウム、無機ガラス質粉体、セラミック原料である窒化ホウ素等、そのほか酸化珪素類粉体、工場廃棄物であるフライアッシュ等をあげることができる。

接着用組成物の製法はETFE、PPS及び充填物等との融解混合により、樹脂組成物を得、得られた樹脂塊を更にヒートプレスを用いてシート状にし接着剤として使用する。

混合における原料の調整は重量により行うのが正確であるが、超微粒子は種類によって比重が著しく異なり、またETFEはモノマーの共重合比の若干の相違により、比重は変化する。配合比率を重量比率により範囲を限定するのは樹脂グレ

ード、超微粒子の各種について記述する必要がある。本発明ではポリマーについての配合割合は重量でなく高分子についての容積比率で示す必要がある。

本発明の特許請求範囲に記載したETFEのPPSに対する樹脂混合率（以下樹脂混合率と略称する。）は次の定義を用いる。PPS、ETFE容積は高分子としての真容積のことである。

$$\text{樹脂混合率} = 100 \times \frac{\text{ETFE容積}}{(\text{ETFE} + \text{PPS}) \text{容積}} \%$$

$$\text{充填率} = 100 \times \frac{\text{微粒子容積}}{(\text{超微粒子} + \text{ETFE} + \text{PPS}) \text{容積}} \%$$

被着材をPPS、ETFEの成形物とし、接着剤がPPSとETFEの超微粒子を充填していない混合樹脂であるときの接着可能な樹脂混合範囲は広いが得られる接着力は低く、引っ張り接着力として10数kg/cm²であり、実用上の強さとしては充分ではなかった。測定結果は実施例の中で参考として示してある。

超微粒子の充填効果は充填率2%より認めら

接着剤の製造方法としては熱融解混練できる装置、例えばスクリュウ型押し出し装置、二軸ローラー、ワイゼンベルグポンプ等はいずれも混合に使用可能である。融解混合により作製された樹脂混合物をプレスその他の成形装置を用い被着材の形態に適した接着剤を作製することができる。

接着剤の製法、接着方法、接着力の測定について実施例に詳しく記載してある。

接着性に対する超微粒子充填効果は既に研究発表されているが、本発明では高分子の混合状態の安定化であると考えることができる。

PPSはETFEに対し相溶性は無い高分子として知られている。しかし機械的に混合すると混合体を作製することができるが混合状態は熱力学的に不安定で、融解状態では互いに分離し、同じ高分子同士が集合する傾向をもつ。この為、接着の際の接着剤、被着材の先端部分の融解温度が高過ぎたり、接着作業時間が長くなると高分子の分離が発生し、PPS、ETFE高分子の絡み合いが少なくなり接着力の著しい低下の原因とな

る。15%以上では接着力は低下し、PPSの粘度に関係するが充填率が大きくなると、接着剤凝固層が硬く、脆くなり、接着力は低下し、実際上20%以下である。充填率は2.5ないし5%の場合が最も好ましい範囲である。

この場合の接着力が期待できる樹脂混合率(ETFE/(ETFE+PPS) × 100容積%)の範囲は10ないし70%であり、好ましくは15ないし60%である。この場合、接着力として約30Kg/cm²がえられている。

混合比率の最適条件は微粒子の種類、粒径、形によって若干、差がある。

混合温度も接着温度もPPS、ETFEが共に融解する温度以上でなくてはならない。PPSの融点は282℃付近であり、ETFEは255ないし265℃付近であり340℃以上で熱分解を開始するから、好ましくは305ないし340℃の範囲である。実際の加熱では熱伝達の時間の短縮のため、更に高い温度雰囲気の中で加熱する場合もあり上限の温度は約400℃である。

る。実験の結果超微粒子の充填は接着力低下の防止、接着可能混合比率範囲の拡大に有効なことが分かった。

例えば、超微粒子充填は無しで樹脂混合率50%(ETFE/PPS=1)の場合は接着力は約10Kg/cm²であるが超微粒子として磁性材料用酸化鉄微粉体（化学構造はFe₂O₃、粒径0.5μm、フェライト微粒子と称する）を各高分子にほぼ等しく混合されるように注意して充填した場合充填率3%で接着力約33Kg/cm²であり、PPSプラスチック成形物の表面をこの接着剤を使用してETFEフィルムで被覆することが可能であることが分かった。

(ホ) 作用

ETFE成形物とPPS成形物を接着により結合する。

(ヘ) 実施例

接着剤、被着材作製の為の原料である樹脂とし

てETFEにはダイキン(株)「ネオフロン
ETFE EP 520」、PPSにはトーブレン(株)
「トーブレンT-4」を使用した。

超微粒子としてはフェライト微粒子(戸田工業
株式会社 γ - Fe_2O_3 ・KFA-NH、平均
粒径 $0.5 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 以下フェライトをFeO
と略称)、及びアルミナ超微粒子(Baikowskie
Chimie BP BAIKALOX A-125、平均粒径 $0.01 \mu\text{m}$
以下アルミナをAlOと略称)、その他を使用
した。

接着剤の作製の為の樹脂等の混合にはワイゼン
ベルグ型樹脂混合押し出し装置を使用し、所定の
混合比について各原料の比重より供給量を定め次
の手順で混合を行った。まづワイゼンベルグ混
合押し出し装置の固定板、回転板の表面温度 320°C
に保ち、回転板と固定板の間隙 2mm とし、回
転板の回転を開始し、予め固体状態で混合された
原料をホッパーより供給する。一般に比重の異
なるもの、ペレットと粉体のように形や大きさの
異なるものの均一な混合は困難なので少量単位で

端と接着材の融着は確認されねばならない。次
にエヤーバーナーを用い、2本の棒、すなわち切
着剤を先端に融着したETFE棒とPPS棒の先
端を加熱し、その先端が共に融解しているのを確
認してから先端を接触させ軽くおして融着させ、
その状態を保って冷却し接着を完了する。

接着力測定のためには接着した棒の軸がほぼ同
一直線上にある必要があるが、先端の融解部分の
長さが長くあったり、押し合う力が強すぎると融
解部分で流れ生じ試験用のテストピースは作製で
きないから接着には若干の注意がある。接着力
の測定はテンシロンUTM 3型を用い、引っ張り速
度 $4\text{mm}/\text{分}$ とし、引っ張り強さを測定し、接着力
は強さを破断面面積で除した数値を用いた。こ
のような試験では接着面が最も弱く、接着剤には
伸びが無いとして取り扱う事ができる。接着剤
作製の際に樹脂の流れに異方性が生じ、接着の際
に円形の接着材が楕円形に変化する場合等があり
、破断面面積は近似的に円または楕円として計算
した。データはばらつきが多いので、接着でき

供給する必要がある、実験に用いた装置の円板の
直径は 12cm 装置内容積は約 10cc であるので、高
分子の容積量として 5cc を単位として供給し、
開始時にはノズル孔に栓をし、混合が充分なころ
を見計って栓を開き押し出しを開始した。更に
混合を充分に行うために押し出し物の再押し出し
を行った。

押し出し物はヒートプレスにより厚さ 0.3mm の
シート状に成形され、接着用シートとして使用し
た。

接着力評価のためのテストピースの作製には予
め、被着材としてETFE類及びPPS成形物よ
り、その先端が径が 6mm 長さ $6 \sim 9\text{cm}$ の棒状
物を作製し、先端部分を接着用部分、他の先端に
近い部分は引っ張り試験の際の把持部分とした。

材質の異なる被着材の棒の接着には接着用シ
ートから直径 5mm のシートを切りだし、表面平滑
な加熱金属板と薄いPTFEシートを用い、ET
FE棒の先端に接着剤を融着する。このときの
金属板の表面温度は 300 ないし 330°C であり、先

た試料5本のうち、上位3本の平均値で示す事と
した。接着力の測定結果を以下にまとめた。

(1) 被着材をETFEとPPS成形物とし
、接着剤をETFEとPPSとの混合樹脂を用い
た場合の接着力測定結果を図に示す。

図中の○は充填剤なし、これは参考のためであ
る、●はAlO超微粒子 3.85 ないし $4\text{Vol}\%$ を
充填した場合で縦軸は、引っ張り接着力 (Kg/cm^2)、横軸は樹脂混合率 (ETFE)/(ETFE + PPS)
の容積%で示してある。

(2) 充填率 3% とし、あらかじめFeO超
微粒子充填ETFEペレットを作製し、樹脂混合
率 50% の接着剤による接着を試みた結果、接着
力は $33\text{Kg}/\text{cm}^2$ であり、充填剤なしに較べ2倍
以上の強さであり、また実用可能の強さであった。

(3) 前記超微粒子以外の粒子について前記
と同様、接着を試みた結果、接着に有効であった
粒子を例示する。樹脂混合率は 50% である。

() 内は平均または平均粒径、単位は μm 。

粉砕ガラスビーズ(0.2)、シリカ粉体(2~0.5)、ニッケル(0.3)、ニッケル-鉄合金(0.3)、研磨材用宝石(1以下)。

(4) 比較の為に、平均粒径 $50\mu\text{m}$ のフェライト、ガラスビーズを充填したETFEとPPSとの混合樹脂組成物を接着剤として同じ方法でPPSとPVDF成形物の接着を試みたが、特別の性能向上は認められなかった。

(ト) 発明の効果

以上、本発明の接着性樹脂組成物はETFE類とPPS樹脂成形物との接着を可能とするもので、ETFE、PPSの繊維強化成形物の接着についても可能である。

従って、耐熱性、耐薬品性、耐候性、撓動特性、電気特性等に優れた性質を持つETFEを強力で高弾性を高温でも保つ事の出来るが耐候性に弱点をもつPPS表面に積層することによりPPS材料の屋外使用を容易にすることができる。

このほか、本発明の積層複合物は、各種工業材

料に用いることができるが、特に構造物用材料、電子材料等に有用である。

4. 図面の簡単な説明

図は被着材をETFEとPPS成形物とし、接着剤をETFEとPPSとの混合樹脂を用いた場合の接着力測定結果。

縦軸は引っ張り接着力、単位はキログラム/平方センチ (Kg/cm^2)。

横軸は接着剤の樹脂混合率 (ETFE)/(ETFE + PPS) の容積%で示してある。

図中の印○は充填剤なし、印●はアルミナ超微粒子 (Al₂O₃) 3.85 ないし 4 Vol % を充填した場合について示してある。

特許出願人

大 西 俊 次

図

